

*Atti Accademia Peloritana dei Pericolanti
Classe I^a di Scienze fis., mat. e nat.
LIV, 2 (1974) - (Adunanza del 10-6-1974)*

STRUTTURE ELETTRONICHE E SPETTRI FOTOELETTRONICI DELLA XANTINA E DI SUOI DERIVATI

(Presentato dal Socio G. Faraone)

M. BIAGINI CINGI, G. CONDORELLI, I. FRAGALA', E. TONDELLO

ISTITUTI DI CHIMICA GENERALE DELL'UNIVERSITÀ DI PARMA E CATANIA

RIASSUNTO

Sono stati registrati gli spettri fotoelettronici della xantina, caffeina, teobromina e teofillina. L'interpretazione delle bande d'ionizzazione è stata condotta sulla base di calcoli di orbitali molecolari nello schema CNDO/2.

SUMMARY

The photoelectron spectra of xantine, caffeine, theobromine and theophilline have been measured. Assignment of the ionization energies is carried out on the basis of molecular orbital theory in the CNDO/2 approximations.

Il comportamento della caffeina come legante monodentato è già stato da noi messo in evidenza con la sintesi e struttura cristallina e molecolare di un complesso del rame(II)¹, con indagini di anisotropia paramagnetica degli stessi cristalli² e con indagini spettroscopiche e termodinamiche sul sistema caffeina-Cu(NO₃)₂-H₂O³.

I risultati fin qui conseguiti hanno suggerito l'opportunità di una approfondita conoscenza del sistema elettronico di questo tipo di le-

ganti da un lato sulla base di calcoli di orbitali molecolari, dall'altro con misure di spettroscopia fotoelettronica su cristalli e sulle molecole in fase aeriforme di alcune xantine metilate: caffeina, teobromina, teofillina e della xantina stessa.

La struttura elettronica è stata calcolata nello schema CNDO/2 per la molecola di xantina e successivamente utilizzata come base per l'interpretazione degli spettri fotoelettronici dei tre derivati metilati.

In questa breve nota riportiamo a titolo d'esempio i risultati ottenuti per la caffeina, tralasciando anche gli spettri su cristalli in quanto quelli in fase aeriforme sono più significativi dato che i calcoli si riferiscono alla molecola isolata. La geometria molecolare è stata assunta planare in soddisfacente accordo con vari dati strutturali⁴. Si è assunto inoltre che l'anello esa-atomico sia regolare con distanze di legame pari a 1,39 Å ed angoli di 120°, che l'anello penta-atomico sia regolare con distanze di legame di 1,36 Å fatta eccezione del legame in comune. Le distanze C-H e N-H sono state prese pari a 1,00 Å mentre le distanze C-O a 1,22 Å.

La Tabella I riporta le energie d'ionizzazione della caffeina, determinate mediante uno strumento Perkin-Elmer PS 18 il quale utilizza come sorgente fotonica la risonanza a 21,21 eV dell'elio I. Lo spettro fotoelettronico della caffeina è risultato riproducibile a varie temperature così che si può escludere la presenza di specie di pirolisi. Le energie d'ionizzazione sono state tarate mediante l'immissione simultanea nella camera d'ionizzazione di una miscela di argon e xenon. Il numero dei conti per secondo è stato di alcune migliaia alla temperatura di 127 °C.

L'analisi della popolazione elettronica secondo Mulliken è stata condotta deortogonalizzando la base CNDO/2 con la matrice $S^{-1/2}$. Essa ha evidenziato che il carattere di doppio legame è sostanzialmente presente solo nell'anello penta-atomico ed in misura maggiore tra gli atomi C₄, C₅ e C₈, N₉ mentre per quel che riguarda l'anello esa-atomico solo i gruppi carbonilici hanno un forte carattere di doppio legame. La carica elettronica sugli atomi N₁ e N₃, rispettivamente di -0,42 e -0,39, è maggiore di quella su N₇ e N₉, -0,24 ; tuttavia il sistema che insiste sull'anello penta-atomico e quindi su N₇ e N₉ rende più disponibili questi atomi per l'eventuale coordinazione. In questo si può trovare la spiegazione della coordinazione attraverso l'atomo di azoto N₉ nel citato caso della caffeina con il rame(II).

Tabella I - Data di energie d'ionizzazioni (eV).

sperimentali	calcolati
8,32	10,70
9,67	12,51 12,75
10,00	13,31
10,52	13,76
(11,1)	14,55
(13,8)	16,23 16,36
(14,6)	17,76
(15,1)	18,66
(15,7)	19,27

Esaminata la distribuzione elettronica dello stato fondamentale della molecola, si possono considerare gli stati elettronici mono-ionizzati sulla base delle energie degli orbitali molecolari assumendo la validità del teorema di Koopmans. E' da tener presente però che gli autovalori di un calcolo CNDO sono generalmente maggiori, in valore assoluto, delle energie d'ionizzazione; tuttavia anche con questa limitazione è possibile fornire attendibili assegnazioni.

Infatti, lo spettro mostra una prima banda a 8,32 eV ben separata dalla seconda come indicano pure gli autovalori degli orbitali molecolari pieni. Non ci dovrebbero essere quindi dubbi nell'assegnare la prima banda alla ionizzazione di un elettrone dal sistema π localizzato prevalentemente sull'anello imidazolico e sull'atomo di O₁₃. La seconda banda a 9,67 eV e le altre bande sino a 11 eV non hanno un'assegnazione così immediata; tuttavia la composizione degli m.o. intressati a queste ionizzazioni mostra che, sia nel caso si tratti di orbitali di tipo σ e π , vi è un notevole carattere di localizzazione sugli atomi più elettronegativi cioè sugli ossigeni e gli azoti. Le altre bande, per le quali sono riportati i valori approssimati di massimi o flessi, sono invero molto sovrapposte per cui lo spettro consiste di un'unica e larga banda al di sopra dei 12 eV. L'attribuzione delle ionizzazioni in tale zona è quindi compatibile con orbitali molecolari che hanno un forte contributo dei legami C-H e N-H.

Il presente studio, che fornisce risultati soddisfacenti nell'interpretazione dello spettro fotoelettronico e della distribuzione elettronica dello stato fondamentale, consentirà anche di affrontare il più complicato problema del comportamento di queste sostanze nel ruolo di leganti in complessi metallici.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. BIAGINI CINGI, A. CHIESI VILLA, A. GAETANI MANFREDOTTI and C. GUASTINI, *Cryst. Struct. Comm.*, 1, (1972).
- 2) M. BIAGINI CINGI, A. SOTGIU and E. TONDELLO, *Questi Atti*, LIV (1974).
- 3) M. BIAGINI CINGI, R. BORROMEI and L. OLEARI, *Questi Atti*, LIV (1974).
- 4) D. J. SUTOR, *Acta Cryst.*, 11, 453, (1958).